

# Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/002973

International filing date: 17 February 2005 (17.02.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP  
Number: 2004-060069  
Filing date: 04 March 2004 (04.03.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 07 April 2005 (07.04.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland  
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

17.02.2005

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日            2 0 0 4 年   3 月   4 日  
Date of Application:

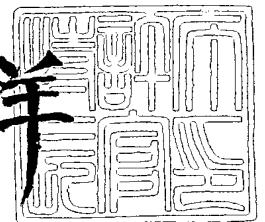
出 願 番 号            特 願 2 0 0 4 - 0 6 0 0 6 9  
Application Number:  
[ST. 10/C]:            [ J P 2 0 0 4 - 0 6 0 0 6 9 ]

出      願      人            トヨタ自動車株式会社  
Applicant(s):

2 0 0 5 年   3 月 2 5 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小 川 洋



出証番号   出証特 2 0 0 5 - 3 0 2 6 7 7 4

【書類名】 特許願  
【整理番号】 PA14G526  
【提出日】 平成16年 3月 4日  
【あて先】 特許庁長官 今井 康夫 殿  
【国際特許分類】 H01M 8/02  
H01M 8/10

【発明者】  
【住所又は居所】 愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内  
【氏名】 飯島 昌彦

【発明者】  
【住所又は居所】 愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内  
【氏名】 荻野 温

【発明者】  
【住所又は居所】 愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内  
【氏名】 伊藤 直樹

【発明者】  
【住所又は居所】 愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内  
【氏名】 青山 智

【発明者】  
【住所又は居所】 愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内  
【氏名】 井口 哲

【発明者】  
【住所又は居所】 愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内  
【氏名】 木村 憲治

【特許出願人】  
【識別番号】 000003207  
【氏名又は名称】 トヨタ自動車株式会社

【代理人】  
【識別番号】 110000028  
【氏名又は名称】 特許業務法人 明成国際特許事務所  
【代表者】 下出 隆史  
【電話番号】 052-218-5061

【手数料の表示】  
【予納台帳番号】 133917  
【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】  
【物件名】 特許請求の範囲 1  
【物件名】 明細書 1  
【物件名】 図面 1  
【物件名】 要約書 1  
【包括委任状番号】 0105457

**【書類名】 特許請求の範囲****【請求項 1】**

燃料電池であって、  
前記燃料電池の発電時に前記燃料電池に供給される反応活物質の反応を促進する触媒金属を備える触媒金属部と、  
固体酸化物によって形成されると共に、前記触媒金属部に隣接して配設され、前記触媒金属による前記固体酸化物の分解反応を抑制する分解反応抑制部を有する電解質層とを備える燃料電池。

**【請求項 2】**

請求項 1 記載の燃料電池であって、  
前記分解反応抑制部は、前記電解質層内において前記触媒金属部と接する側の表面近傍に形成される領域であって、前記電解質層における他の領域に比べて前記固体酸化物の粒子密度が低い領域である  
燃料電池。

**【請求項 3】**

請求項 1 記載の燃料電池であって、  
前記分解反応抑制部は、前記電解質層内において前記触媒金属部と接する側の表面近傍に形成される領域であって、前記電解質層における他の領域に比べて、前記触媒金属によって分解される分解反応性が低い固体酸化物によって形成される領域である  
燃料電池。

**【請求項 4】**

請求項 3 記載の燃料電池であって、  
前記分解反応抑制部を形成する前記固体酸化物は、前記他の領域を形成する前記固体酸化物に比べて、イオン伝導性が低い  
燃料電池。

**【請求項 5】**

燃料電池であって、  
固体酸化物からなる電解質層と、  
前記燃料電池の発電時に前記燃料電池に供給される反応活物質の反応を促進する触媒金属を備える触媒金属部と、  
前記電解質層と前記触媒金属部との間に配設され、前記触媒金属による前記固体酸化物の分解反応を抑制する分解反応抑制部とを備える燃料電池。

**【請求項 6】**

請求項 5 記載の燃料電池であって、  
前記分解反応抑制部は、前記電解質層における伝導種と同種のイオンを透過させるイオン伝導性を有すると共に、前記固体酸化物に比べて前記触媒金属によって分解される分解反応性が低い材料である耐分解性材料によって構成される  
燃料電池。

**【請求項 7】**

請求項 6 記載の燃料電池であって、  
前記分解反応抑制部は、前記耐分解性材料によって前記電解質層表面を覆う層状に形成され、  
前記触媒金属部は、前記分解反応抑制部上に配設される  
燃料電池。

**【請求項 8】**

請求項 6 記載の燃料電池であって、  
前記触媒金属部は、前記電解質層上において、粒子の状態で分散担持される触媒金属によって形成され、  
前記分解反応抑制部は、前記触媒金属の粒子と前記電解質層との間に介在するように前

記触媒金属の粒子表面の一部を被覆する前記耐分解性材料によって形成される

燃料電池。

【請求項 9】

請求項 5 記載の燃料電池であって、

前記分解反応抑制部は、前記電解質層における伝導種と同種のイオンを透過させるイオン伝導性を有すると共に、前記触媒金属に比べて前記固体酸化物を分解する活性が低い材料である低分解性材料によって構成される

燃料電池。

【請求項 10】

請求項 9 記載の燃料電池であって、

前記低分解性材料は、さらに導電性を有する

燃料電池。

【請求項 11】

請求項 9 または 10 記載の燃料電池であって、

前記分解反応抑制部は、前記低分解性材料によって前記電解質層表面を覆う層状に形成され、

前記触媒金属部は、前記分解反応抑制部上に配設される

燃料電池。

【請求項 12】

請求項 9 または 10 記載の燃料電池であって、

前記触媒金属部は、前記電解質層上において、粒子の状態で分散担持される触媒金属によって形成され、

前記分解反応抑制部は、前記触媒金属の粒子と前記電解質層との間に介在するように前記触媒金属の粒子表面の一部を被覆する前記低分解性材料によって形成される

燃料電池。

【請求項 13】

請求項 1 ないし 7、および 9 ないし 11 のうちいずれか記載の燃料電池であって、

前記固体酸化物は、プロトン伝導性を有し、

前記触媒金属は、水素透過性金属であって、

前記触媒金属部は、前記電解質層上に配設される前記分解反応抑制部を覆う緻密な水素透過性金属層である

燃料電池。

【書類名】 明細書

【発明の名称】 燃料電池

【技術分野】

【0 0 0 1】

この発明は、燃料電池に関する。

【背景技術】

【0 0 0 2】

従来、様々な種類の燃料電池が提案されている。例えば、電解質として固体酸化物を用いる燃料電池が知られている。特許文献 1 には、電解質として、プロトン伝導性を有するペロブスカイト型の固体酸化物を用い、この固体酸化物層上に、パラジウム金属膜を形成する構成が開示されている。

【0 0 0 3】

【特許文献 1】 特開平 4 - 3 4 5 7 6 2 号公報

【特許文献 2】 特開平 1 1 - 1 6 2 4 8 3 号公報

【特許文献 3】 特開 2 0 0 3 - 2 6 3 9 9 6 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0 0 0 4】

このように、固体酸化物上にパラジウム金属膜を形成する場合には、電解質層に隣接して配設される上記パラジウムなどの金属によって、固体酸化物の分解反応が進行する可能性があった。すなわち、貴金属であるパラジウムが、複合酸化物である固体酸化物を分解する触媒として働き、固体酸化物が分解することで固体酸化物のプロトン伝導性が次第に低下して、燃料電池の性能が低下する可能性があった。このような問題は、上記の場合に限らず、固体酸化物上に電極としての金属層を設ける場合等に起こり得るものであり、固体酸化物と、この固体酸化物の分解反応を促進する活性を有する金属とを隣接して配置する場合に共通する問題であった。

【0 0 0 5】

本発明は、上述した従来の課題を解決するためになされたものであり、固体酸化物型燃料電池において、電解質層に隣接する金属による電解質層の分解を防止することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0 0 0 6】

上記目的を達成するために、本発明の第 1 の燃料電池は、  
前記燃料電池の発電時に前記燃料電池に供給される反応活物質の反応を促進する触媒金属を備える触媒金属部と、  
固体酸化物によって形成されると共に、前記触媒金属部に隣接して配設され、前記触媒金属による前記固体酸化物の分解反応を抑制する分解反応抑制部を有する電解質層と  
を備えることを要旨とする。

【0 0 0 7】

以上のように構成された本発明の第 1 の燃料電池によれば、電解質層が、触媒金属部に隣接して配設される分解反応抑制部を有するため、触媒金属による電解質層の分解反応を抑制し、電池性能の低下を防止することができる。

【0 0 0 8】

本発明の第 1 の燃料電池において、  
前記分解反応抑制部は、前記電解質層内において前記触媒金属部と接する側の表面近傍に形成される領域であって、前記電解質層における他の領域に比べて前記固体酸化物の粒界密度が低い領域であることとしても良い。

【0 0 0 9】

このような構成とすれば、電解質層において、結晶粒内に比べて分解等の反応を受ける反応性が高い粒界の密度が低い領域を、触媒金属部と接する側の表面近傍に設けることで

、電解質層における分解反応の進行を抑制することができる。

【0010】

また、本発明の第1の燃料電池において、

前記分解反応抑制部は、前記電解質層内において前記触媒金属部と接する側の表面近傍に形成される領域であって、前記電解質層における他の領域に比べて、前記触媒金属によって分解される分解反応性が低い固体酸化物によって形成される領域であることとしても良い。

【0011】

このような構成とすれば、電解質層において、触媒金属部と接する側の表面近傍の領域を、他の領域に比べて触媒金属によって分解される分解反応性が低い固体酸化物によって形成することで、電解質層における分解反応の進行を抑制することができる。

【0012】

このような本発明の第1の燃料電池において、前記分解反応抑制部を形成する前記固体酸化物は、前記他の領域を形成する前記固体酸化物に比べて、イオン伝導性が低いこととしても良い。固体酸化物は、一般に、イオン伝導性が低いほど、固体酸化物を構成する結晶における原子間の結合が強いため、分解反応性が低くなる。したがって、イオン伝導性が低い固体酸化物を用いて、容易に分解反応抑制部を備える電解質層を形成することができる。

【0013】

本発明の第2の燃料電池は、

固体酸化物からなる電解質層と、

前記燃料電池の発電時に前記燃料電池に供給される反応活物質の反応を促進する触媒金属を備える触媒金属部と、

前記電解質層と前記触媒金属部との間に配設され、前記触媒金属による前記固体酸化物の分解反応を抑制する分解反応抑制部と

を備えることを要旨とする。

【0014】

以上のように構成された本発明の第2の燃料電池によれば、電解質層と触媒金属部との間に、触媒金属による固体酸化物の分解反応を抑制する分解反応抑制部を有することで、燃料電池において電解質層が分解するのを抑え、電池性能の低下を防止することができる。

【0015】

本発明の第2の燃料電池において、

前記分解反応抑制部は、前記電解質層における伝導種と同種のイオンを透過させるイオン伝導性を有すると共に、前記固体酸化物に比べて前記触媒金属によって分解される分解反応性が低い材料である耐分解性材料によって構成されることとしても良い。

【0016】

このような構成とすれば、電解質層と触媒金属部との間に耐分解性材料を設けることで、電解質層が分解するのを抑え、電池性能の低下を防止することができる。

【0017】

また、本発明の第2の燃料電池において、

前記分解反応抑制部は、前記電解質層における伝導種と同種のイオンを透過させるイオン伝導性を有すると共に、前記触媒金属に比べて前記固体酸化物を分解する活性が低い材料である低分解性材料によって構成されることとしても良い。

【0018】

このような構成とすれば、電解質層と触媒金属部との間に低分解性材料を設けることで、電解質層が分解するのを抑え、電池性能の低下を防止することができる。ここで、低分解性材料は、さらに導電性を有することとしても良い。

【0019】

このような本発明の第2の燃料電池において、

前記分解反応抑制部は、前記耐分解性材料あるいは前記低分解性材料によって前記電解質層表面を覆う層状に形成され、

前記触媒金属部は、前記分解反応抑制部上に配設されることとしても良い。

【0020】

このような場合には、電解質層表面を覆う層状に形成された分解反応抑制部によって、電解質層の分解を抑えることができる。

【0021】

あるいは、このような本発明の第2の燃料電池において、

前記触媒金属部は、前記電解質層上において、粒子の状態で分散担持される触媒金属によって形成され、

前記分解反応抑制部は、前記触媒金属の粒子と前記電解質層との間に介在するように前記触媒金属の粒子表面の一部を被覆する前記耐分解性材料あるいは前記低分解性材料によって形成されることとしても良い。

【0022】

このような場合には、触媒金属の粒子表面の一部を被覆する反応抑制部によって、電解質層の分解を抑えることができる。

【0023】

本発明の第1または第2の燃料電池において、

前記固体酸化物は、プロトン伝導性を有し、

前記触媒金属は、水素透過性金属であって、

前記触媒金属部は、前記電解質層上に配設される前記分解反応抑制部を覆う緻密な水素透過性金属層であることとしても良い。

【0024】

このような場合には、水素透過性金属層上にプロトン伝導性を有する電解質層を形成した燃料電池において、水素透過性金属による電解質層の分解を抑えることができる。

【0025】

本発明は、上記以外の種々の形態で実現可能であり、例えば、燃料電池の製造方法や、燃料電池の劣化防止方法などの形態で実現することが可能である。

【発明を実施するための最良の形態】

【0026】

次に、本発明の実施の形態を実施例に基づいて以下の順序で説明する。

- A. 第1実施例：
- B. 第2実施例：
- C. 第3実施例：
- D. 第4実施例：
- E. 第5実施例：
- F. 変形例：

【0027】

- A. 第1実施例：

図1は、本実施例の燃料電池を構成する単セル20の概略構成を示す断面模式図である。単セル20は、水素透過性金属層22と、水素透過性金属層22の一方の面上に形成された電解質層21と、電解質層21上に形成されたカソード電極24と、から成る層構造を備えている。また、単セル20は、上記層構造を、さらに両側から挟持する2つのガスセパレータ28、29を備えている。ガスセパレータ28と水素透過性金属層22との間には、水素を含有する燃料ガスが通過する単セル内燃料ガス流路30が形成されている。また、ガスセパレータ29とカソード電極24との間には、酸素を含有する酸化ガスが通過する単セル内酸化ガス流路32が形成されている。

【0028】

水素透過性金属層22は、水素透過性を有する金属によって形成される緻密な層であり、例えば、パラジウム(Pd)またはPd合金により形成することができる。あるいは、



バナジウム (V) 等の 5 族金属 (V の他、ニオブ、タンタル等) または 5 族金属の合金を基材として、少なくともその一方の面 (単セル内燃料ガス流路側の面) に Pd や Pd 合金層を形成した多層膜としても良い。この水素透過性金属層 22 は、本発明の燃料電池においてアノード電極として働く。

#### 【0029】

電解質層 21 は、プロトン伝導性を有する固体酸化物から成る層である。電解質層 21 を構成する固体電解質としては、例えば、BaCeO<sub>3</sub> 系や、SrCeO<sub>3</sub> 系などのペロブスカイト型セラミックスプロトン伝導体を用いることができる。この電解質層 21 は、水素透過性金属層 22 上に、上記固体酸化物を生成させることによって形成することができる。このように電解質層 21 を、緻密な水素透過性金属層 22 上に成膜することにより、電解質層 21 の十分な薄膜化が可能となる。電解質層 21 を薄膜化することにより、電解質層 21 の膜抵抗をより低減することができ、従来の固体電解質型燃料電池の運転温度よりも低い温度である約 200～600℃程度で燃料電池を運転することが可能となる。電解質層 21 の厚みは、例えば、0.1～5 μm とすることができる。

#### 【0030】

図 2 は、電解質層 21 の構成を表わす説明図である。本実施例の電解質層 21 は、結晶構造を有する固体酸化物によって形成されている。図 2 に示すように、電解質層 21 は、水素透過性金属層 22 に隣接する低粒界密度電解質層 25 と、カソード電極 24 に隣接する低粒界密度電解質層 26 と、これら 2 つの層の間に位置する高粒界密度電解質層 27 とを備える 3 層構造を有している。低粒界密度電解質層 25、26 は、高粒界密度電解質層 27 に比べて、固体酸化物の結晶粒径が大きく形成されている。すなわち、低粒界密度電解質層 25、26 では、高粒界密度電解質層 27 に比べて、電解質層を構成する固体酸化物における粒界の密度が低くなっている。本実施例は、電解質層 21 において低粒界密度電解質層 25、26 を設けることによって、水素透過性金属層 22 あるいはカソード電極 24 を構成する触媒金属による電解質層 21 の分解を防止することを特徴としている。

#### 【0031】

このような電解質層 21 は、例えば物理蒸着 (PVD) により形成することができる。水素透過性金属層 22 上に低粒界密度電解質層 25 を形成するには、基板となる水素透過性金属層 22 の温度や、固体酸化物が基板に衝突する際の投入エネルギーを調節することによって、成膜時の結晶化エネルギーを十分に与えて、結晶粒を所望の大きさに成長させる。低粒界密度電解質層 25 上に高粒界密度電解質層 27 を形成するには、基板 (表面に低粒界密度電解質層 25 を形成した水素透過性金属層 22) の温度や、固体酸化物が基板に衝突する際の投入エネルギーを調節することによって、成膜時の結晶化エネルギーをより少なくして、低粒界密度電解質層 25 よりも結晶粒径が小さくなるように成膜する。高粒界密度電解質層 27 上に低粒界密度電解質層 26 を形成するには、固体酸化物が基板に衝突する際の投入エネルギーを調節することによって成膜時の結晶化エネルギーをより多くして、高粒界密度電解質層 27 よりも結晶粒径が大きくなるように成膜する。あるいは、高粒界密度電解質層 27 上に固体酸化物層を成膜した後に、成膜した固体酸化物層をレーザアニーリング等により加熱して結晶粒径を大型化させ、低粒界密度電解質層 26 を形成してもよい。このような工程により、3 層構造を有する電解質層 21 を形成することができる。なお、電解質層 21 は、PVD 以外の方法を用いて形成しても良く、2 つの低粒界密度電解質層間に高粒界密度電解質層が配設される 3 層構造を形成可能であればよい。例えば、基板に向かって固体酸化物材料を放出する際の粒径がより大きい方法を用いることによって結晶粒径を大型化して、低粒界密度電解質層 25、26 を形成することとしても良い。PVD に比べて基板に材料を放出する際の粒径を大きくすることができる方法としては、例えば、ドロップレットも含め様々な大きさのクラスターを生成するアークイオンプレーティングや、クラスタービームデポジションが挙げられる。また、それぞれの方法において、印可電圧等の成膜時の条件を調節することで、成膜時の粒径をさらに制御することが可能となる。低粒界密度電解質層 25 あるいは低粒界密度電解質層 26 の厚みは、例えば、0.05～0.1 μm とすることができる。

**【0032】**

カソード電極 24 は、電気化学反応を促進する触媒活性を有する触媒金属を備える層である。本実施例では、電解質層 21 上に貴金属である Pt 層を形成することによってカソード電極 24 を設けた。本実施例のカソード電極 24 は、緻密な金属膜として電解質層 21 を覆ってしまうことなく、全体として多孔質となるように十分に薄く形成されている。このように、カソード電極 24 を多孔質とすることによって、カソード電極 24 で三相界面を確保している。カソード電極 24 は、PVD や化学蒸着 (CVD)、あるいはめっきなどの方法により形成すればよい。

**【0033】**

図 1 では記載していないが、水素透過性金属層 22 とガスセパレータ 28 との間および／またはカソード電極 24 とガスセパレータ 29 との間に、導電性およびガス透過性を有する集電部をさらに設けても良い。集電部は、例えば多孔質の発泡金属や金属メッシュの板材、あるいは、カーボンクロスやカーボンペーパー、あるいは導電性セラミックス等によって形成することができる。なお、集電部は、この集電部と接するガスセパレータ 28、29 と同種の材料により形成することが望ましい。

**【0034】**

ガスセパレータ 28、29 は、カーボンや金属などの導電性材料で形成されたガス不透過な板状部材である。図 1 に示すように、ガスセパレータ 28、29 の表面には、それぞれ、単セル内燃料ガス流路 30 あるいは単セル内酸化ガス流路 32 を形成するための所定の凹凸形状が形成されている。なお、本実施例の燃料電池では、実際にはガスセパレータ 28、29 の区別はなく、各ガスセパレータは、一方の面では、ガスセパレータ 28 として所定の単セル 20 の単セル内燃料ガス流路 30 を形成し、他方の面では、ガスセパレータ 29 として上記所定の単セル 20 に隣接する単セルの単セル内酸化ガス流路 32 を形成する。また、燃料電池内において、隣り合う単セル 20 間に冷媒流路を設けることとしても良い。

**【0035】**

燃料電池が発電する際には、単セル内燃料ガス流路 30 に供給される燃料ガス中の水素分子が、水素透過性金属層 22 の表面において、触媒金属である水素透過性金属の働きで水素原子あるいはプロトンに分離する。分離した水素原子あるいはプロトンは、水素透過性金属層 22 内を透過し、その後、プロトンの状態で電解質層 21 内をさらに透過する。このとき、カソード電極 24 では、カソード電極 24 を構成する触媒金属 (Pt) の働きにより、電解質層 21 を透過してカソード電極 24 に達したプロトンと、単セル内酸化ガス流路 32 に供給される酸化ガス中の酸素とから水が生じ、電気化学反応が進行する。

**【0036】**

以上のように構成された本実施例の燃料電池によれば、電解質層 21 の両面の表面近傍において (表面から所定の厚さにわたって)、低粒界密度電解質層を形成しているため、電解質層 21 の分解を抑え、燃料電池の性能低下を防止することができる。電解質層 21 を構成する固体酸化物は、水素透過性金属層 22 を構成する Pd 等の金属や、カソード電極 24 を構成する Pt 等の触媒金属が触媒として働くことによって、次第に分解される可能性がある。固体酸化物を構成する結晶粒の境界である粒界は、一般的に、結晶粒内に比べて分解等の反応が進行する反応性ははるかに高い。本実施例では、このような粒界の密度が低い層を、電解質層 21 内の触媒金属と接する側に設けることで、触媒金属の影響を受け得る電解質層 21 内の領域における分解反応の場が少ない状態とし、電解質層 21 の分解反応の進行を抑制している。すなわち、本実施例では、電解質層 21 が備える低粒界密度電解質層 25、26 が、電解質層 21 の分解を抑える分解反応抑制部として働く。また、一般に、固体酸化物は結晶粒径が大きいほど強度が低下するという性質を有するが、本実施例では、低粒界密度電解質層 25、26 の間に高粒界密度電解質層 27 を配設しているため、電解質層 21 全体の強度を確保することができる。電解質層 21 を形成する際には、低粒界密度電解質層 25、26 を設けることにより電解質層 21 が分解されにくくなる効果と、電解質層 21 全体の強度とのバランスとを考慮して、低粒界密度電解質層

25, 26 および高粒界密度電解質層 27 の各層の厚み（電解質層 21 の厚み全体に対する割合）を適宜設定すればよい。

#### 【0037】

なお、低粒界密度電解質層 25, 26 および高粒界密度電解質層 27 は、各層を構成する固体酸化物の粒径が層内では比較的均一になるように形成し、全体として層毎に平均粒径が異なる構成としても良いし、層内で粒径が不均一となるように形成しても良い。層内で粒径を不均一にする構成としては、例えば、隣接する金属層（水素透過性金属層 22 あるいはカソード電極 24）との接触面に近づくほど、低粒界密度電解質層 25, 26 における結晶粒の粒径を大きくする構成が挙げられる。あるいは、隣接する金属層（水素透過性金属層 22 あるいはカソード電極 24）との接触面に近づくほど、低粒界密度電解質層 25, 26 において粒径の大きな結晶粒の割合を高くすることができる。いずれの場合であっても、電解質層 21 を構成する固体酸化物を分解する活性を有する金属層と接触する領域の近傍において、電解質層 21 を構成する固体酸化物の粒界密度を低くすることで、同様の効果が得られる。

#### 【0038】

B. 第2実施例:

第1実施例では、電解質層 21 において、水素透過性金属層 22 およびカソード電極 24 と接する表面近傍に、他の領域よりも粒界密度が低い領域である分解反応抑制部を設けたが、他の領域とは異なる種類の固体酸化物によって分解反応抑制部を形成することとしても良い。このような構成を第2実施例として以下に説明する。

#### 【0039】

図3は、第2実施例の燃料電池が備える電解質層 121 の構成を表わす説明図である。第2実施例の燃料電池は、電解質層 21 に代えて電解質層 121 を備える以外は、第1実施例と同様の構成を有するため、共通する部分には同じ参照番号を付して詳しい説明を省略する。図3では、図2と同様に、水素透過性金属層 22 およびカソード電極 24 と、これらの間に配設される層についてのみ示している。

#### 【0040】

図3に示すように、電解質層 121 は、水素透過性金属層 22 に隣接する耐分解性電解質層 125 と、カソード電極 24 に隣接する耐分解性電解質層 126 と、これら2つの層の間に位置する高プロトン伝導性電解質層 127 と、を備える3層構造を有している。本実施例では、高プロトン伝導性電解質層 127 は、 $\text{BaCeO}_3$  系の固体酸化物によって形成されている。また、耐分解性電解質層 125, 126 は、上記  $\text{BaCeO}_3$  系の固体酸化物よりも化学的な安定性の高い耐分解性材料である固体酸化物によって構成されている。耐分解性電解質層 125, 126 を構成する耐分解性材料は、例えば、 $\text{SrZrO}_3$  系、 $\text{CaZrO}_3$  系、 $\text{CeO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  あるいはゼオライトなどのセラミックスプロトン伝導体から選択することができる。電解質層 121 は、水素透過性金属層 22 上に、耐分解性電解質層 125、高プロトン伝導性電解質層 127、耐分解性電解質層 126 を、PVD や CVD 等の方法により順次成膜することにより形成することができる。

#### 【0041】

以上のように構成された第2実施例の燃料電池によれば、電解質層 121 の両面に、化学的な安定性の高い耐分解性電解質層を形成しているため、電解質層 121 の分解を抑え、燃料電池の性能低下を防止することができる。プロトン伝導性を有する固体酸化物は、一般に、プロトン伝導性が高いものほど、固体酸化物を構成する結晶における原子間の結合が弱い。したがって、プロトン伝導性が高い固体酸化物ほど、触媒金属の働きで分解され易いという性質を有している。本実施例では、電解質層 121 において、化学的な安定性が高く、原子間の結合がより強い固体酸化物から成る層を、水素透過性金属層 22 やカソード電極 24 と接する側に設けることで、電解質層 121 における分解反応の進行を抑制している。すなわち、本実施例では、電解質層 121 が備える耐分解性電解質層 125, 126 が、電解質層 121 の分解を抑える分解反応抑制部として働く。また、このような耐分解性電解質層 125, 126 間に、プロトン伝導性がより高い固体酸化物から成る

高プロトン伝導性電解質層 127 を設けることにより、電解質層 121 全体のプロトン伝導性を確保している。電解質層 121 を形成する際には、耐分解性電解質層 125, 126 を設けることにより電解質層 121 が分解されにくくなる効果と、電解質層 121 全体のプロトン伝導性とのバランスを考慮して、耐分解性電解質層 125, 126 および高プロトン伝導性電解質層 127 の各層の厚み（電解質層 121 の厚み全体に対する割合）を適宜設定すればよい。

#### 【0042】

#### C. 第3実施例:

図4は、第3実施例の燃料電池の構成を表わす説明図である。第3実施例の燃料電池は、電解質層 21 に代えて電解質層 221, 低分解性プロトン伝導層 225, 226 を備える以外は、第1実施例と同様の構成を有するため、共通する部分には同じ参照番号を付して詳しい説明を省略する。なお、図4では、図2および図3と同様に、水素透過性金属層 22 およびカソード電極 24 と、これらの間に配設される層についてのみ示している。

#### 【0043】

図4に示すように、第3実施例の燃料電池では、水素透過性金属層 22 上に、低分解性プロトン伝導層 225、電解質層 221、低分解性プロトン伝導層 226、カソード電極 24 が、順次積層されている。本実施例では、電解質層 221 は、第1実施例の電解質層 21 と同様に、 $\text{BaCeO}_3$  系や、 $\text{SrCeO}_3$  系などのセラミックスプロトン伝導体によって形成される。また、低分解性プロトン伝導層 225, 226 は、プロトン伝導性を有すると共に、水素透過性金属層 22 およびカソード電極 24 に比べて、電解質層 221 を構成する固体酸化物を分解する活性が低い低分解性材料によって構成されている。本実施例では、低分解性プロトン伝導層 225, 226 を構成する低分解性材料として、プロトン伝導性および電子伝導性を有する混合導電体である酸化タングステン ( $\text{WO}_3$ ) を用いている。酸化タングステンから成る低分解性プロトン伝導層 225, 226 は、例えば含浸法により形成することができる。すなわち、低分解性プロトン伝導層 225, 226 を形成すべき面に、タングステン含有溶液、例えばパラタングステン酸水溶液 ( $(\text{NH}_4)_{10}[\text{W}_{12}\text{O}_{42}\text{H}_2] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ) を含浸させた後に、焼成を行なって、含浸させたタングステンを酸化させることで、低分解性プロトン伝導層 225, 226 を形成することができる。あるいは、低分解性プロトン伝導層 225, 226 を、PVDやCVD等、含浸法以外の方法により形成しても良い。

#### 【0044】

このような燃料電池では、水素透過性金属層 22 を透過したプロトンは、低分解性プロトン伝導層 225 を介して電解質層 221 に供給され、電解質層 221 を透過した後にさらに低分解性プロトン伝導層 226 を透過して、カソード電極 24 における酸素との反応に供される。

#### 【0045】

以上のように構成された第3実施例の燃料電池によれば、電解質層 221 の両面にそれぞれ低分解性プロトン伝導層を形成しているため、電解質層 221 の分解を抑え、燃料電池の性能低下を防止することができる。すなわち、本実施例では、電解質層 221 と、水素透過性金属層 22 あるいはカソード電極 24 との間に設ける低分解性プロトン伝導層 225, 226 が、電解質層 221 の分解を抑える分解反応抑制部として働く。なお、低分解性プロトン伝導層 225, 226 は、水素透過性金属層 22 あるいはカソード電極 24 を構成する触媒金属に比べて、電解質層 221 を構成する固体酸化物を分解する活性が低い低分解性材料によって構成されているといえる他、電解質層 221 に比べて上記触媒金属によって分解される分解反応性が低い耐分解性材料によって構成されているともいえる。

#### 【0046】

上記第3実施例では、低分解性プロトン伝導層 225, 226 を構成する低分解性材料として、金属酸化物を用いたが、プロトン伝導性を有する金属を用いることもできる。例えば、チタン (Ti) やマグネシウム (Mg)、あるいは Ti や Mg の合金など、水素吸

蔵金属として知られる金属を用いることとしても良い。水素を原子あるいはイオンの状態で透過させてプロトンを経質層 221 に渡すことができ、水素透過性金属や電極を構成する貴金属に比べて電解質層 221 を分解する活性が低い低分解性材料であれば、同様に低分解性プロトン伝導層 225、226 を形成することができる。

#### 【0047】

#### D. 第4実施例:

既述した第1ないし第3実施例では、カソード電極 24 は、層状に形成した分解反応抑制部上に設けた金属薄膜として形成したが、異なる構成とすることもできる。表面の一部が分解反応抑制部で覆われた金属粒子によりカソード電極を形成する構成を、以下に第4実施例として説明する。

#### 【0048】

図5は、第4実施例の燃料電池の構成を表わす説明図である。図5では、カソード電極の近傍の様子のみを示している。燃料電池を構成する他の部分については、第1実施例の燃料電池と同様の構成を有しているが、第2または第3実施例の燃料電池と同様の構成としても差し支えない。第4実施例の燃料電池が備えるカソード電極 324 は、第3実施例の電解質層 221 と同様の電解質上に形成されている。カソード電極 324 は、電気化学反応を促進する触媒活性を有する触媒金属の粒子（以下、電極粒子 340 と呼ぶ）であって、粒子表面にプロトン伝導性を有する低分解性材料から成る遮蔽微粒子 342 を分散担持した粒子を、電解質層 221 上に分散担持させることによって形成されている。本実施例では、電極粒子 340 を形成する触媒金属として Pt を用いており、遮蔽微粒子 342 を構成する低分解性材料として、第3実施例と同様の酸化タンゲステンを用いている。

#### 【0049】

図6は、カソード電極 324 を形成する製造工程を示す説明図である。カソード電極 324 を形成する際には、まず、電極粒子 340 として用いる Pt の粒子を用意する（ステップ S100）。このとき、Pt 粒子の粒径が小さいほど、カソード電極 324 において酸素と接触可能な電極面積を増大させることができる。Pt 粒子の粒径は、例えば 0.1  $\mu\text{m}$  ～ 数  $\mu\text{m}$  とすることができる。次に、ステップ S100 で用意した Pt 粒子に、タンゲステンを含有する溶液を含浸させる（ステップ S110）。このタンゲステン溶液を含浸させた Pt 粒子を焼成することで（ステップ S120）、タンゲステンが酸化され、酸化タンゲステンの微粒子を表面に分散担持する Pt 粒子が得られる。Pt 粒子上に担持させる酸化タンゲステン量が多いほど、電極粒子 340 と電解質層 221 との接触をより確実に妨げることができ、担持させる酸化タンゲステン量が少ないほど、発電時に酸素と接触する電極面積を大きく確保することができる。電極粒子 340 と電解質層 221 との接触を妨げることによる効果と電池性能とを考慮して、Pt 粒子上に含浸させる溶液中のタンゲステン量を、適宜設定すればよい。酸化タンゲステンの微粒子を表面に分散担持する Pt 粒子を得ると、次に、この酸化タンゲステン担持 Pt 粒子にバインダを加えてスラリー化し、電解質層 221 上に塗布して（ステップ S130）、カソード電極 324 を完成する。

#### 【0050】

以上のように構成されたカソード電極 324 を備える本実施例の燃料電池によれば、カソード電極を触媒金属の粒子により形成し、この粒子の表面に遮蔽微粒子 342 を分散担持させているため、触媒金属と電解質層 221 との接触を抑えることができる。したがって、触媒による電解質層 221 の分解を抑え、燃料電池の性能低下を防止することができる。すなわち、本実施例では、電極粒子 340 の表面に分散担持される遮蔽微粒子 342 のうち、この電極粒子 340 を電解質層 221 上に分散担持させたときに電極粒子 340 と電解質層 221 との間に介在することになる遮蔽微粒子 342 が、分解反応抑制部として働く。ここで、プロトン伝導性を有する低分解性材料は、必ずしも電極粒子 340 の表面に分散担持される必要はなく、電極粒子 340 の表面の一部を覆いつつ、電極粒子 340 と電解質層 221 との間に介在するならば、同様の効果が得られる。しかしながら、所定量の低分解性材料によって電極粒子 340 を覆う際には、低分解性材料の粒径をできる

だけ小さくして電極粒子 340 表面全体に分散担持させることが好ましい。これにより、電解質層 221 と触媒金属との接触防止の信頼性を向上させることができると共に、発電時には触媒金属への酸素の供給を十分に確保することができる。

#### 【0051】

本実施例の燃料電池において、遮蔽微粒子 342 を構成する材料として、酸化タングステンの他に、第 3 実施例で挙げた他種の低分解性材料を用いることとしても良い。また、第 2 実施例で用いた耐分解性電解質を用いることとしても良い。電解質層 221 を形成する固体酸化物と触媒金属とが直接接触するのを妨げ、触媒金属よりも固体酸化物を分解する活性が低い材料、あるいは固体酸化物よりも触媒金属によって分解される分解反応性が低い材料を介在させることで、電解質層 221 が分解されるのを防止することができる。なお、本実施例では含浸法により触媒金属粒子上に遮蔽微粒子 342 を担持させたが、用いる触媒金属や遮蔽微粒子 342 を構成する材料に応じて、イオン交換法など他の方法を用いても良い。

#### 【0052】

##### E. 第 5 実施例：

反応抑制部上に、触媒金属粒子を分散担持させてカソード電極を形成する構成を、以下に第 5 実施例として説明する。図 7 は、第 5 実施例の燃料電池の構成を表わす説明図である。図 7 では、カソード電極の近傍の様子のみを示している。燃料電池を構成する他の部分については、第 1 実施例の燃料電池と同様の構成を有しているが、第 2 または第 3 実施例の燃料電池と同様の構成としても差し支えない。第 5 実施例の燃料電池が備えるカソード電極 424 は、電解質層 221 上に設けられた第 3 実施例の低分解性プロトン伝導層 226 上に、電気化学反応を促進する触媒活性を有する触媒金属から成る電極粒子 444 を、分散担持させることによって形成されている。本実施例では、電極粒子 444 を形成する触媒金属として Pt を用いている。Pt 粒子の粒径は、例えば  $0.1\ \mu\text{m}$  ～ 数  $\mu\text{m}$  とすることができる。このようなカソード電極 324 を形成するには、上記粒径の Pt 粒子を用意した後に、この Pt 粒子に後の工程で除去可能な溶剤を加えてペースト化し、作製したペーストを低分解性プロトン伝導層 226 上に塗布すればよい。このような構成としても、触媒金属と電解質層との接触を低分解性プロトン伝導層 226 により妨げることにより、電解質層の分解を抑える効果が得られる。

#### 【0053】

図 8 は、第 5 実施例の第 1 の変形例の燃料電池が備えるカソード電極 524 の構成を表わす説明図である。カソード電極 524 は、第 3 実施例と同様の電解質層 221 上に設けられている。また、カソード電極 524 は、互いに分離した複数の島状に形成された低分解性プロトン伝導部 526 上に、第 5 実施例と同様の電極粒子 444 を分散担持させることによって形成されている。低分解性プロトン伝導部 526 は、第 3 実施例と同様の混合導電体により形成すればよい。カソード電極 524 を形成するには、例えば、電解質層 221 上において、島状の低分解性プロトン伝導部 526 を形成しない領域に予めフォトリジストを塗布しておき、その後、第 5 実施例と同様に低分解性プロトン伝導性材料の層を形成すると共に、さらに低分解性プロトン伝導性層上に Pt 粒子を分散担持させればよい。その後、フォトリジストを除去することで、所望の形状のカソード電極 524 を得ることができる。このような構成としても、触媒金属と電解質層と接触を低分解性プロトン伝導部 526 により妨げることにより、電解質層の分解を抑える効果が得られる。

#### 【0054】

第 5 実施例および第 5 実施例の第 1 の変形例では、電極粒子 444 を、混合導電体上に分散担持させているが、第 2 実施例と同様の耐分解性電解質上に電極粒子 444 を分散担持させても良い。その際に、耐分解性電解質は、第 2 実施例の低分解性プロトン伝導層 226 と同様に層状に形成しても良いし、第 5 実施例の第 1 の変形例の低分解性プロトン伝導部 526 と同様に分離した複数の島状に形成しても良い。図 9 は、第 5 実施例の第 2 の変形例であるカソード電極 624 の構成を表わす説明図である。カソード電極 624 は、互いに分離した複数の島状に形成された耐分解性電解質部 626 上に、電極粒子 444 を

分散担持させることによって形成されている。このようなカソード電極 624 は、カソード電極 524 と同様の方法により作製することができる。このような構成としても、触媒金属と電解質層との接触を耐分解性電解質部 626 により妨げることに、電解質層の分解を抑える効果が得られる。

#### 【0055】

なお、電子伝導性を有しない耐分解性電解質を用いる第 5 実施例の第 2 の変形例のように、電極粒子 444 を分散担持する反応抑制部が十分な電子伝導性を有しない場合には、燃料電池の発電時に、電極粒子 444 における電子の授受が不十分となる可能性がある。すなわち、電極粒子が混合導電体上に分散担持される場合には、混合導電体を介して各電極粒子に対して電子を受け渡すことが可能となるが、電子伝導性が不十分な反応抑制部上に電極粒子が分散担持される場合には、十分に電子が供給されない電極粒子が生じる可能性がある。そのため、図 9 に示すように、カソード電極 624 を備える燃料電池では、カソード電極 624 に隣接して、微小導電繊維を備える集電体 648 を設けている。集電体 648 を、炭素材料、例えばカーボנקロスにより形成する場合には、カーボנקロスを構成する炭素繊維に付着して、カーボンナノチューブ等の微小炭素繊維 646 を多数設けることとすればよい。このような微小炭素繊維 646 を多数設けるならば、カソード電極 624 に接触するように集電体 648 を配設したときに、各電極粒子 444 はいずれかの微小炭素繊維 646 と接触することが可能となる。そのため、ガスセパレータ 29 (図 1 参照) から供給される電子を、集電体 648 を構成する炭素繊維および微小炭素繊維 646 を介して、各電極粒子 444 に伝えることができ、燃料電池における接触抵抗を抑えることができる。

#### 【0056】

##### F. 変形例:

なお、この発明は上記の実施例や実施形態に限られるものではなく、その要旨を逸脱しない範囲において種々の態様において実施することが可能であり、例えば次のような変形も可能である。

#### 【0057】

##### F1. 変形例 1:

反応抑制部の配置に関して種々の変形が可能である。第 1 ないし第 3 実施例では、電解質層の両側において同様の反応抑制部を設けたが、アノード側とカソード側とで異なる種類の反応抑制部を設けることとしても良い。あるいは、電解質層のアノード側とカソード側とのうち、いずれか一方の側で進行する分解反応が許容範囲であれば、他方の側においてだけ反応抑制部を設けることとしても良い。

#### 【0058】

また、各実施例の反応抑制部の構成を組み合わせた反応抑制部を設けることとしても良い。例えば、第 1 実施例と第 2 実施例とを組み合わせ、電解質層において、他の領域よりも粒界密度が高い表面領域を、他の領域よりも触媒金属によって分解される分解反応性が低い耐分解性電解質により形成することができる。

#### 【0059】

##### F2. 変形例 2:

また、燃料電池における電解質層あるいは電極の構成に関して種々の変形が可能である。第 1 ないし第 5 実施例の燃料電池は、水素透過性金属層 22 上に電解質層 21 を形成しているが、電解質層と共に、この電解質層を分解する活性を有する触媒金属を有する触媒金属部を備える燃料電池であれば、本発明を適用可能である。例えば、アノード側とカソード側の構成を入れ替えて、アノード側に貴金属から成るアノード電極を設けると共に、カソード側に水素透過性金属層を設けることとしても良い。この場合にも、アノード電極による電解質層の分解、あるいは水素透過性金属層による電解質層の分解を防止できるように、実施例と同様の分解反応抑制部を設けることとすればよい。

#### 【0060】

あるいは、水素透過性金属層を設けることなく、固体酸化物から成る電解質層の両側に



、触媒金属部として、触媒活性を有する貴金属から成る電極を設けることとしても良い。この場合にも、実施例と同様の分解反応抑制部を設けることで、電解質層の分解を防止する同様の効果が得られる。

#### 【0061】

また、触媒金属を備える触媒金属部の形状をさらに異ならせることもできる。例えば、導電性およびガス透過性を有する導電性多孔質体上において、電解質層と接する側の表面に貴金属触媒を担持させて、触媒金属部である電極とすることもできる。この場合にも、実施例と同様の分解反応抑制部を設けることで、電解質層の分解を防止する同様の効果が得られる。

#### 【0062】

また、電解質層を構成する固体酸化物は、ペロブスカイト型以外のプロトン伝導性固体酸化物、例えばパイロクロアやスピネル型の固体酸化物を用いても良い。あるいは、プロトン伝導性固体酸化物に限らず、酸化物イオン伝導性を有する固体酸化物を用いる燃料電池においても、本発明を適用することができる。

#### 【図面の簡単な説明】

##### 【0063】

【図1】 単セル20の概略構成を示す断面模式図である。

【図2】 電解質層21の構成を表わす説明図である。

【図3】 電解質層121の構成を表わす説明図である。

【図4】 第3実施例の燃料電池の構成を表わす説明図である。

【図5】 第4実施例の燃料電池におけるカソード電極の構成を表わす説明図である。

【図6】 カソード電極324を形成する製造工程を示す説明図である。

【図7】 第5実施例の燃料電池におけるカソード電極の構成を表わす説明図である。

【図8】 第5実施例の変形例の燃料電池の構成を表わす説明図である。

【図9】 第5実施例の変形例の燃料電池の構成を表わす説明図である。

#### 【符号の説明】

##### 【0064】

20…単セル

21, 121, 221…電解質層

22…水素透過性金属層

24, 324, 424, 524, 624…カソード電極

25, 26…低粒界密度電解質層

27…高粒界密度電解質層

28, 29…ガスセパレータ

30…単セル内燃料ガス流路

32…単セル内酸化ガス流路

125, 126…耐分解性電解質層

127…高プロトン伝導性電解質層

225, 226…低分解性プロトン伝導層

340, 444…電極粒子

342…遮蔽微粒子

526…低分解性プロトン伝導部

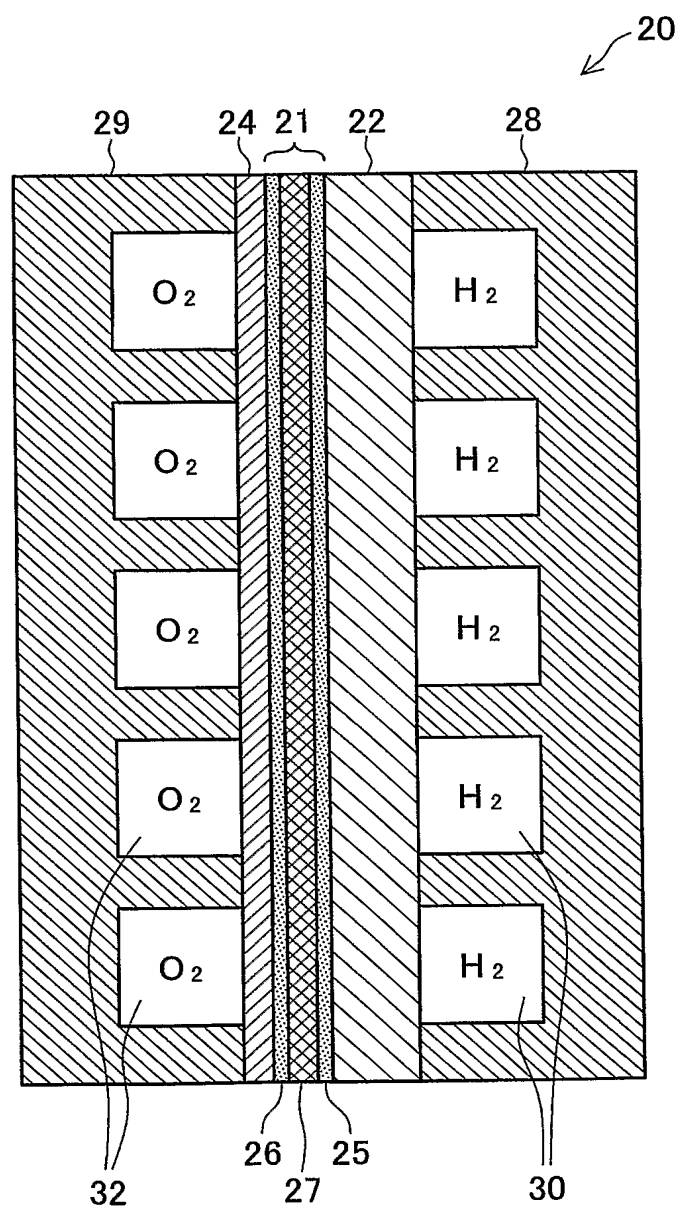
626…耐分解性電解質部

646…微小炭素繊維

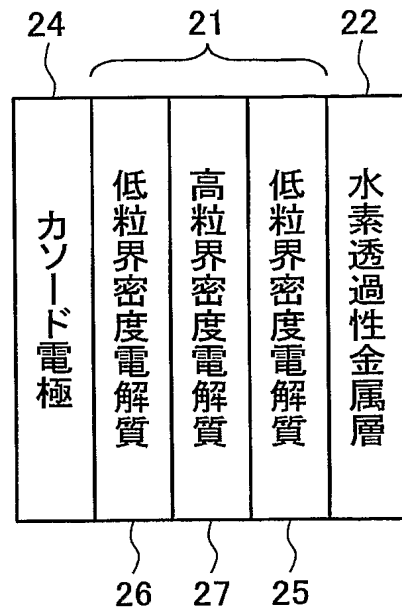
648…集電体



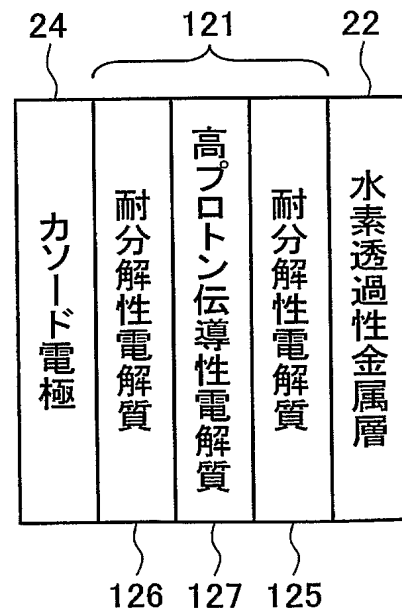
【書類名】 図面  
【図 1】



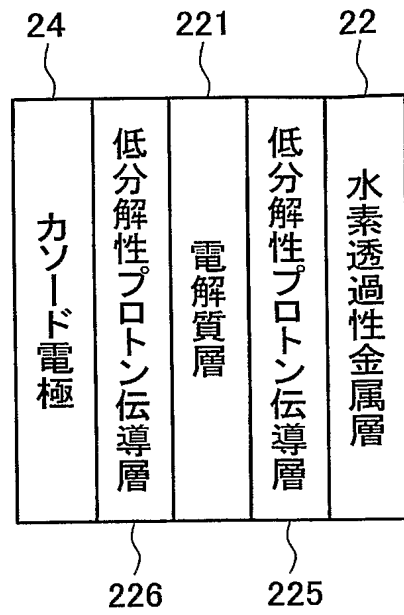
【図 2】



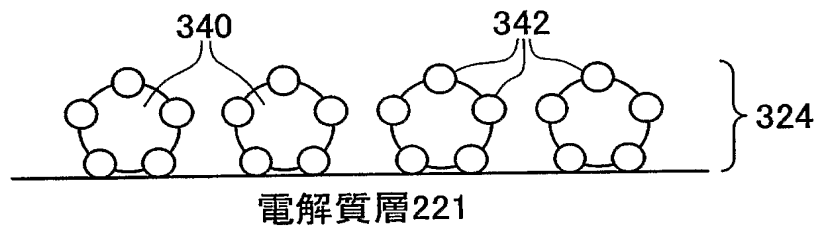
【図 3】



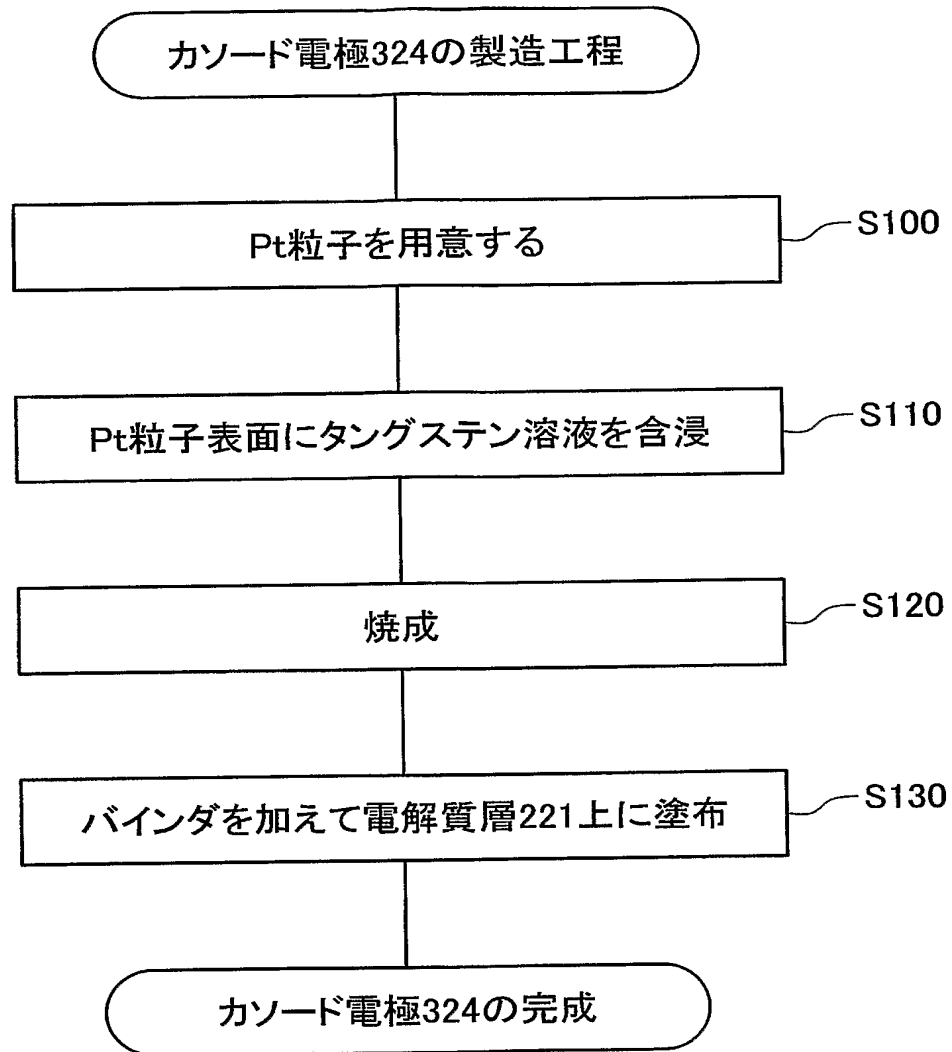
【図 4】



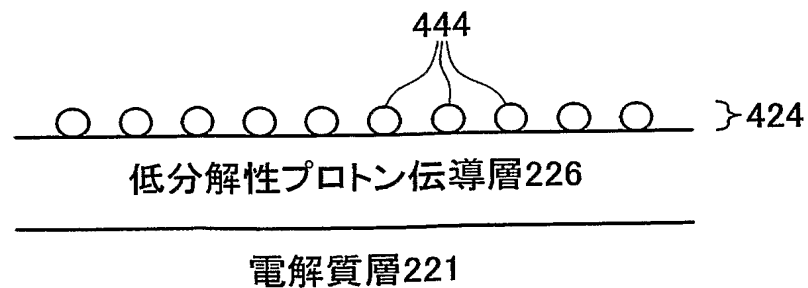
【図 5】



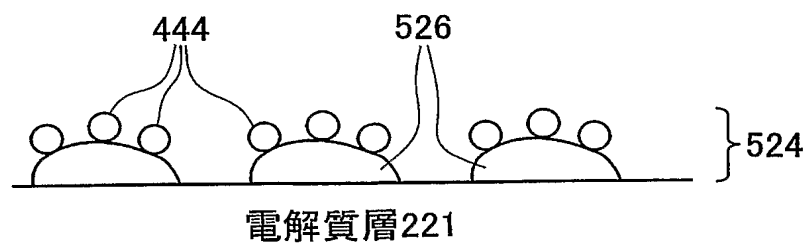
【図 6】



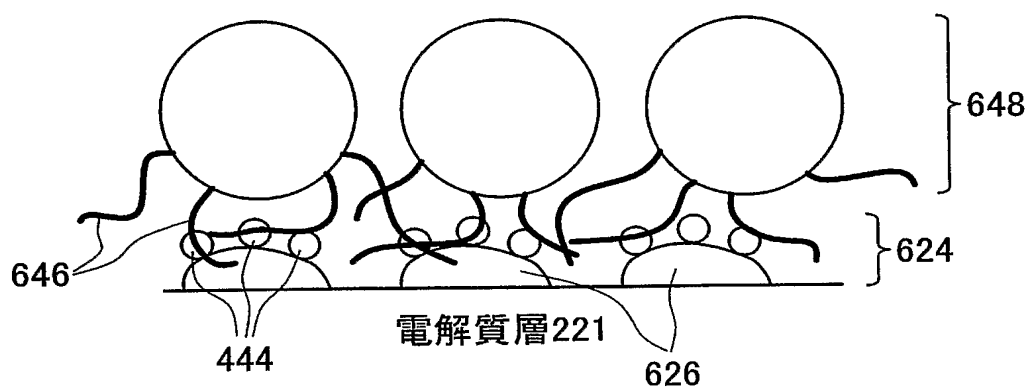
【図 7】



【図 8】



【図 9】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 固体酸化物型燃料電池において、電解質層に隣接する金属による電解質層の分解を防止する。

【解決手段】 単セル 20 を備える燃料電池は、燃料電池の発電時に燃料電池に供給される反応活物質の反応を促進する触媒金属を備える層として、水素透過性金属層 22 およびカソード電極 24 を備える。また、燃料電池は、固体酸化物によって形成される電解質層 21 を備えている。電解質層 21 は、高粒界密度電解質層 27 と、上記触媒金属による固体酸化物の分解反応を抑制する分解反応抑制部である低粒界密度電解質層 25, 26 とを備える。

【選択図】 図 1

特願 2 0 0 4 - 0 6 0 0 6 9

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [ 0 0 0 0 0 3 2 0 7 ]

1. 変更年月日	1 9 9 0 年 8 月 2 7 日
[変更理由]	新規登録
住 所	愛知県豊田市トヨタ町 1 番地
氏 名	トヨタ自動車株式会社